

PAC Hydrolysis Form Distribution Rule in the Application of Membrane Pollution Control

Mihret Dananto Ulsido, Meng Li*, Xi Han

Wuhan University of Technology, Wuhan Hubei

Email: *15527969768@163.com

Received: Mar. 15th, 2016; accepted: Apr. 4th, 2016; published: Apr. 8th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

With the increasingly serious water pollution, the traditional water purification process cannot effectively deal with slightly polluted water. Membrane, as a filter in water treatment, can intercept most pollutants and 99.9% of the microorganisms. However, membrane pollution occurs frequently due to the interactions between the solute and membrane with water flowing. In this paper, Al-Ferron process was utilized to investigate the morphological distribution of metal salt coagulants and improvement performance. Experimental results showed that in all forms of aluminum salt, Al_b accounted for the most part, while the amount of Al_T unfortunately reduced. Only a small part of Al_c left after the filtration, which verified the good interception performance of membrane. In addition, membrane pickling will be more appropriate for slowing the membrane fouling than alkaline cleaning.

Keywords

PAC Hydrolysis Form, Membrane Pollution, Al-Ferron Method, Membrane Cleaning

PAC水解形态分布规律在膜污染控制上的应用

Mihret Dananto Ulsido, 李孟*, 韩溪

武汉理工大学, 湖北 武汉

*通讯作者。

Email: *15527969768@163.com

收稿日期: 2016年3月15日; 录用日期: 2016年4月4日; 发布日期: 2016年4月8日

摘要

随着水体污染的日趋严重, 传统的净水工艺无法有效处理微污染水源。膜作为水处理中过滤屏障, 可以截留大部分污染物以及99.9%的微生物, 但由于水中溶质与膜材料之间相互作用会造成膜污染。通过Al-Ferron法研究聚合金属盐混凝剂的形态分布规律及其对膜污染的控制效果, 结果发现铝盐水解形态中Al_b形态占主导地位, Al_T的总量减少, 且经膜过滤后仅含少量的Al_c, 说明膜的截留效果比较好, 另外膜的酸洗会比碱洗效果好, 可以有效的减缓膜污染。

关键词

PAC水解形态, 膜污染, Al-Ferron法, 膜清洗

1. 引言

膜分离技术, 即是指利用膜的选择性分离功能实现溶液不同组分的分离、纯化、浓缩。超滤膜(UF)和微滤膜(MF)被认为是替代传统的自来水处理工艺的最佳技术选择, 目前已有将膜过滤手段应用至微污染水源的尝试[1]。膜污染是膜应用过程中普遍面临的问题, 采用预处理工艺去除待处理混合液中的大量悬浮颗粒或有机物, 可以提高产水水质, 使得膜组件获得长期稳定的运行效果, 其中混凝是近年来国内外研究较多的降低膜污染的预处理方法, 但是利用混凝预处理方法只能延缓或减少膜污染。因此, 污染后的膜的清洗也是需要研究的重要问题。

研究聚合金属盐混凝剂的形态分布规律及它们的残留物对膜造成的污染, 在不同清洗条件下、与不同离子结合的形态结构而引起的不同形态之间的相互转化, 是一种研究膜技术的新手段。因此本文利用投加PAC后铝盐不同的水解形态与Ferron试剂络合反应的速率不同, 来研究投加PAC对于减轻膜污染是否有效, 膜过滤后对PAC的截留效果, 及选择最好的清洗方法。

2. PAC水解形态分布规律

通过多年的研究认为在多种羟基聚合形态中, Al₁₃ (或Al_b)是其中最主要的也是最有效的成分之一。目前的测试方法中比较简单实用的当属Al-Ferron逐时络合比色法[2]。原理: 水溶液中的Al³⁺可与Ferron上的O或N原子络合, 形成在370 nm处有最大吸收的络合物, 铝的水解形态不同, 与Ferron试剂络合反应的速率就不同。据此可将铝的总量Al_T分成三部分[3]:

1) Al_a: 是指PAC在1 min内即与Ferron试剂反应的铝水解产物, 一般认为主要是单核经铝络合物, 如Al⁺、Al(OH)²⁺、Al(OH)₂⁺;

2) Al_b: 是1 min之后到120 min内与Ferron试剂反应的铝水解产物, 认为是多核经铝络合物或聚合物组分, 如Al₂(OH)₄²⁺, Al₃(OH)₅⁴⁺, Al₁₃(OH)₃₂⁷⁺及Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺等;

3) Al_c: 是120 min内未与Ferron试剂反应的部分, 包括高聚物(Al > 13)和溶胶态[nAl(OH)₃]。

这种方法虽然只能粗略地进行分类, 但它能测定Al_b的含量, 很有实用价值。单核经铝络合物(Al_a)所带正电荷较少, 中和胶粒表面负电荷的能力较弱, 混凝效果较差; 多核经铝络合物(Al_b), 特别是Al₁₃(OH)₃₂⁷⁺和Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺组分具有较高的正电荷, 且又具有一定的分子链长度, 它们具有较强的电荷

中和能力和吸附能力，可取得良好的混凝效果； Al_c 主要是靠吸附架桥和沉淀物网捕机理来达到混凝的，对絮凝剂取得良好的混凝沉降效果起着较重要的作用。

3. Al-Ferron 法络合实验

3.1. 实验装置

图 1 中所示为实验装置，自来水通过进水管进入水箱，在水箱内配制原水并进行混凝实验，上清液由离心泵提升进入膜组件进行超滤，通过调节阀门可调节流量，即控制滤速大小。

3.2. 实验内容

3.2.1. PAC 对膜污染的截留效果

实验主要分成两部分，第一部分是测定不使用膜时的 PAC 水解后的形态的分布规律，用以与后面第二部分的膜过滤前和膜过滤后的混凝剂 PAC 的形态分布情况进行对比，进而确定 PAC 对膜污染控制中的作用。

1) 无膜时的 PAC 形态分布

实验步骤如下：

- ① 待测溶液：称取 30 mg PAC 溶解于 500 mL 去离子水中；
- ② 用移液管取 10 mL 的比色—缓冲混合溶液加入 50 mL 的容量瓶中；
- ③ 准确量取 5 mL 的待测溶液加入容量瓶，并立即开始计时；
- ④ 迅速摇晃容量瓶，使之均匀，用去离子水稀释至刻度，充分震荡均匀，立即以不含铝的试剂空白作对照，在 370 nm 的波长处用分光光度计测定吸收值；
- ⑤ 分别测定 0 min、3 min、10 min、20 min、60 min、120 min、150 min、180 min 时的溶液吸收值。所得的 PAC 溶液吸光度曲线如图 2 所示。

用最大值与最小值(空白试验吸光度值 A 为 0.146)之差 d 作为分母，瞬间反应后的吸光度值为 a ，120 min 内的吸光度值为 b ，120 min 后的吸光度值为 c 。由图 2 可以计算出，PAC 水解聚合形态的百分比： $Al_a = (a - 0.146)/d = 25\%$ ， $Al_b = (b - a)/d = 71.4\%$ ， $Al_c = (c - b)/d = 3.6\%$ (下文计算同此)。 Al_b 形态占主导地位，说明该混凝剂 PAC 碱化度较高，混凝效果理论上会较好[4]。

2) 膜过滤前和后的 PAC 形态分布

对于膜过滤前的进水，在最佳投药量与 pH 条件下，混凝静置 30 分钟后取上清液，利用 Ferron 逐时络合法测定其不同时间的吸光度 A 。经膜过滤后的出水，浊度降低至 0.1 NTU 以下，取适量出水进行通过 Ferron 逐时络合法测定其不同时间的吸光度 A 。膜过滤前和后的溶液吸光度曲线如图 3 和图 4 所示。

3.2.2. 膜清洗

此部分主要是研究酸性和碱性条件下的膜清洗的效果，以确定膜清洗的适宜条件。

1) 碱清洗

膜进行碱性正洗及反洗不同时间的出水进行 Ferron 逐时络合实验，结果分别见图 5、表 1 和图 6、表 2。

- ① 碱洗正洗不同时间出水的吸光度 A 随时间的变化
- ② 碱洗反洗不同时间出水的吸光度 A 随时间的变化

2) 酸清洗

膜进行酸性正洗及反洗不同时间的出水进行 Ferron 逐时络合实验，结果分别见图 7、表 3 和图 8、表 4。

- ① 酸洗正洗不同时间出水的吸光度 A 随时间的变化
- ② 酸洗反洗不同时间出水的吸光度 A 随时间的变化

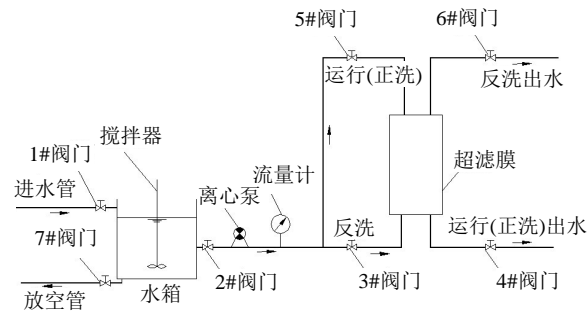


Figure 1. Experimental setup
图 1. 实验装置图

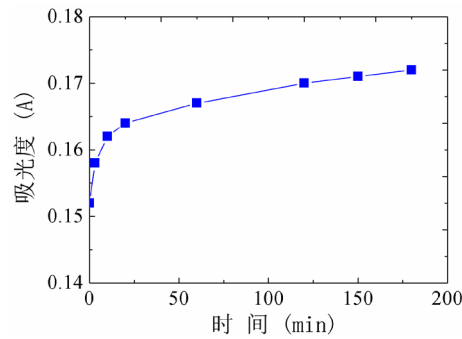


Figure 2. Absorbance of PAC solution under different time
图 2. PAC 溶液吸光度曲线

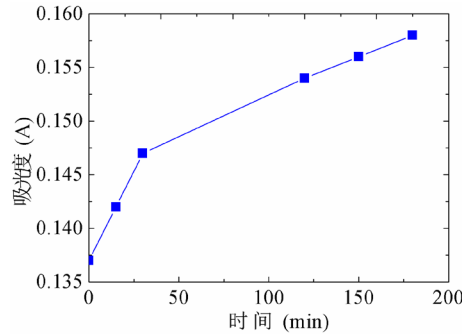


Figure 3. Absorbance of PAC solution under different time before membrane filtration
图 3. 膜过滤前溶液吸光度曲线

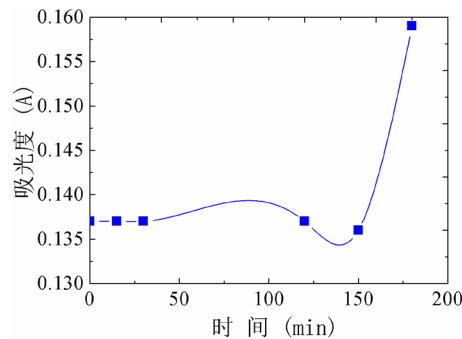


Figure 4. Absorbance of PAC solution under different time after membrane filtration
图 4. 膜过滤后溶液吸光度曲线

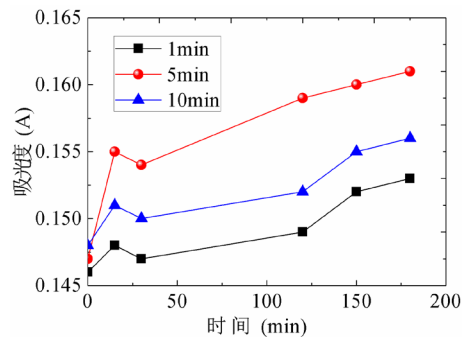


Figure 5. Absorbance of alkaline washing effluent under different time
图 5. 碱洗正洗后不同时间出水的吸光度

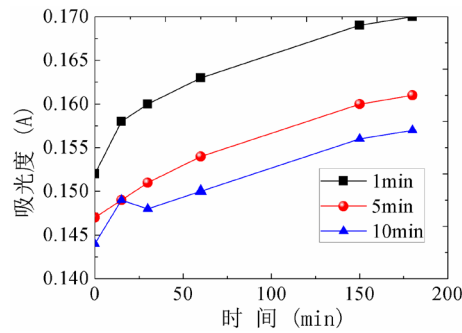


Figure 6. Absorbance of alkaline backwashing effluent under different time
图 6. 碱洗反洗后不同时间出水的吸光度

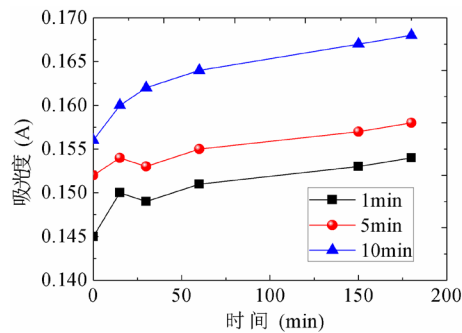


Figure 7. Absorbance of acid washing effluent under different time
图 7. 酸洗正洗后不同时间出水的吸光度

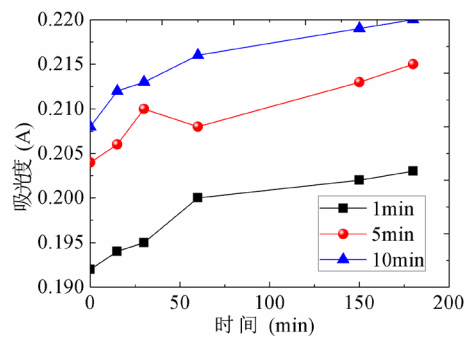


Figure 8. Absorbance of acid backwashing effluent under different time
图 8. 酸洗反洗后不同时间出水的吸光度

Table 1. Hydrolysis forms of aluminum in the alkaline washing effluent under different time**表 1.** 碱洗正洗不同时间出水铝的水解形态变化

时间(min)	Al _a	Al _b	Al _c	d 值	最大值	空白
1 min	14.3%	71.4%	14.3%	0.007	0.153	0.146
5 min	33.3%	55.6%	11.1%	0.009	0.155	0.146
10 min	13.3%	80.0%	6.7%	0.015	0.161	0.146

Table 2. Hydrolysis forms of aluminum in the alkaline backwashing effluent under different time**表 2.** 碱洗反洗不同时间出水铝的水解形态变化

时间(mim)	Al _a	Al _b	Al _c	d 值	最大值	空白
1 min	29.1%	66.7%	4.2%	0.024	0.170	0.146
5 min	7.7%	84.6%	7.7%	0.013	0.159	0.146
10 min	0%	88.9%	11.1%	0.009	0.155	0.146

Table 3. Hydrolysis forms of aluminum in the acid washing effluent under different time**表 3.** 酸洗正洗不同时间出水铝的水解形态变化

时间(mim)	Al _a	Al _b	Al _c	d 值	最大值	空白
1 min	0%	87.5%	12.5%	0.008	0.154	0.146
5 min	42.9%	50%	7.1%	0.014	0.160	0.146
10 min	47.8%	47.8%	4.4%	0.023	0.169	0.146

Table 4. Hydrolysis forms of aluminum in the acid backwashing effluent under different time**表 4.** 酸洗反洗不同时间出水铝的水解形态变化

时间(mim)	Al _a	Al _b	Al _c	d 值	最大值	空白
1 min	80.7%	17.5%	1.8%	0.057	0.203	0.146
5 min	81.7%	15.5%	2.8%	0.071	0.217	0.146
10 min	83.8%	14.9%	1.3%	0.074	0.220	0.146

4. 结果分析

4.1. PAC 对膜污染的截留效果

由图 3 可以看出, 混凝后水中含 Al 的水解聚合形态之间的比例有所变化, Al_a 占 0%, Al_b 占 85.7%, Al_c 占 14.3%。与图 2 中的 PAC 的溶液吸光度曲线相比, 低聚合态 Al_a 的含量减少至 0, 相应的 Al_b 与 Al_c 的比例都有所增加。原因是 PAC 被投加到原水中后, 它的各种组分之间, 一方面按照本身固有的规律进行转化形态, 另一方面又与水中形形色色的杂质相互作用, 因而使混凝产物及混凝液中聚合铝的形态和结构不断地发生转化。低聚合态的物质趋向于向高聚合态物质转化, Al_a 向 Al_b 转化(甚至少量 Al_a 直接向 Al_c 转化), 但因 Al_b 形态较稳定, 故其占据主导地位。同时将图 2 与图 3 比较可看出, 120 min 时图 3 中显示的吸光度 A 值要比图 2 中的低, 说明溶液中 Al_T 明显降低, 说明大量 Al 存在于絮体中被沉降。

由图 4 可以看出, 经膜过滤后的出水, 基本不含 Al_a 与 Al_b, 但含有少量 Al_c, 这说明, 超滤膜截留 Al_b 效果较好。经测试膜出水呈中性, 其 pH 值相对于进膜前溶液 pH 值略有提高。这种现象是由于过滤时弱酸性的溶液条件刺激了 Al_b 的羟基与膜表面发生水解—吸附反应, 使 Al_b 被截留在膜表面或孔径内,

少量羟基则与水中 H^+ 结合使溶液趋于中性。 Al_c 由于携带电荷量少, 虽大部分因分子较大被膜截留, 但仍有部分残留在出水中。

4.2. 膜清洗效果分析

4.2.1. 碱洗结果分析

综合图 5 和图 6 及空白实验中可以看出, 清洗溶液的吸光度值均不高于不含 Al 的空白试验, 故碱性溶液中不含 Al。

由图 5 及表 1 可知, 随着碱性溶液正洗时间的增长, 出水中 Al_a 所占比例先增大后减小, Al_c 比例一直减小, Al_b 比例一直处于主导地位, 总 Al_T 浓度逐渐增大。其原因首先是 $NaClO$ 溶液与膜污染物质之间发生一系列的水解、胶溶、皂化、溶解及整合等化学反应, 使得被截留的污染物分解或分散成可透过膜的溶解性物质, 这些物质中含有各种形态的 Al。其次是, 膜表面有少量未被混凝沉降的无机小颗粒附着, 由于一定时间的浸泡, 使得这些小颗粒分散到清洗液中, 因为清洗液是碱性溶液, 进而就有带碱性的晶核存在, 而清洗液与污染物质之间发生的一系列反应均属放热反应, 在碱性晶核与局部升温的条件下, Al_b 便会发生解聚反应释放 Al^{3+} 或者低聚体到溶液中, 所以清洗中途 Al_a 含量会有所升高, 而 Al_b 比例有所下降。以此类推, Al_c 也会解聚成 Al_b 或者 Al_a , 因而其含量一直在减少。 Al_T 增加是因为浸泡时间越久, 污染物质被浸透、溶胀的就越多, 释放出来的 Al 就越多。

另外, 由图 6 及表 2 可知, 随着碱性溶液反洗时间的增长, 出水中 Al_a 所占比例由较大逐步减小至零, 而 Al_b 与 Al_c 比例一直增大, 且 Al_b 比例仍占主导地位。由于正洗、反洗是交替进行, 在初始反洗的时候, 清洗液与膜污染物质之间已经有一定时间接触, 因而初始的 Al_a 比例较大, 随着污染物质被大量冲走, Al_T 越来越少, Al_a 也越来越少。后期, 清洗液中晶核减少至几乎没有, 化学反应也较少, Al_b 形态便向其它球链状聚集颗粒转化, 主要是由于内部结构重排, 形成较大分子形态的 Al_b 或是更大分子的 Al_c , 由于其反应惰性再向低聚合态转化会很慢。所以碱洗到最后的反洗时段, 出水中仅含有较多的 Al_b 和少量 Al_c 。

4.2.2. 酸洗结果分析

同上碱性结果分析, 综合图 7 和图 8 及空白实验中可以看出, 清洗溶液的吸光度值均不高于不含 Al 的空白试验, 故酸性溶液中不含 Al。

由图 7 及表 3 可知, 初始出水 Al_a 含量为零, Al_b 占绝大部分比例, 随着酸性溶液正洗时间的增长, Al_a 所占比例逐步增长, Al_b 与 Al_c 比例逐渐减少, 10 min 后 Al_a 与 Al_b 所占比例相当。相对于碱洗正洗, 初始 Al_T 含量大致相等, 都较少, 说明污染物绝大部分被压实, 短时间内很难被分解, 随着时间的延长, 污染物质被充分溶胀、溶解, 越来越多的残留 Al 以各种形式被冲出, 检测到出水中的 Al_T 含量增多。 Al_a 含量增加的幅度大, 是因为酸性溶液中的 H^+ 与聚合铝(Al_b 及 Al_c) 中的羟基发生中和反应, 使其羟基链断裂, 从而分解成 Al^{3+} 或是低聚态的小分子, 因而 Al_b 与 Al_c 的比例均有所下降, 而 Al_a 含量却大幅度上升。

由图 8 及表 4 可知, 酸性溶液反洗的初始出水 Al_a 所占比例最大且一直逐渐增长, Al_b 所占比例较小且逐渐减少, Al 的总含量较大, 且随着反洗时间的增长而增大。与碱洗反洗的推理类似, 由于先正洗的 3 min, 使得清洗液与污染物质有了充分接触, 从而使得反洗初始出水的含 Al 残留物较多。此外, 反洗的 Al_T 浓度大, 说明大部分的 Al 残留在膜表面, 反洗比正洗更有利于去除污染物; Al_a 含量比例比正洗大, 是因为酸性清洗液中的 H^+ 与以 $Al_xOH_y^{(3x-y)+}$ 形式存在的各种铝的水解聚合羟基配合离子中的 -OH 基团发生了中和作用, 高浓度 Al_T 使得其接触更充分、反应更彻底, 占绝对分数的小分子 Al_a 比较容易透过膜, 从而进一步说明出水中 Al_T 较大。

将酸洗结果和碱洗结果进行对比,可以看出酸洗效果比碱洗效果好。原因是,聚合铝混凝剂的水解形态主要是富含羟基的 $\text{Al}_x\text{OH}_y^{(3x-y)+}$, 本实验采用的是低浓度的强酸性溶液, 主要存在 H^+ , 其与 $\text{Al}_x\text{OH}_y^{(3x-y)+}$ 反应主要是中和羟基, 使其断裂, 生成较容易透过膜的小分子物质, 从而去除残留铝较彻底, 膜通量恢复效果好。而弱碱性的 NaClO 在水溶液中存在的 OH^- , 与 $\text{Al}_x\text{OH}_y^{(3x-y)+}$ 的羟基结合会脱水生成-O-链, 使得低分子形态的 Al 化合物链接成较难透过膜的中聚合态 Al 或高聚合态 Al, 因而其清洗效果略逊于酸性清洗液。

5. 结论

- 1) PAC 的水解聚合形态中, Al_b 形态占主导地位, 次之为 Al_a , 再为 Al_c 。说明该混凝剂 PAC 碱化度较高, 混凝效果好;
- 2) 混凝后 Al_a 向 Al_b 转化(至少少量 Al_a 直接向 Al_c 转化), 因 Al_b 形态较稳定, 故占主导地位, 同时溶液中 Al_T 明显降低, 大量 Al 存在于絮体中被沉降;
- 3) 经膜过滤后的出水, 基本不含 Al_a 与 Al_b , 但含有少量 Al_c , 超滤膜截留 Al_b 效果较好;
- 4) 酸洗效果比碱洗效果好, 但是采用复合清洗即碱洗与酸洗交替进行, 效果会更好、更经济。

参考文献 (References)

- [1] 姜阳. 微滤膜絮凝反应器处理微污染地表水研究[J]. 辽宁化工, 2001, 30(1): 22-24.
- [2] Parker, D.R., *et al.* (1992) Identification and Quantification of the "Al13" Tridecameric Aluminum Polycation Using Ferron. *Environmental Science & Technology*, **26**, 908-914. <http://dx.doi.org/10.1021/es00029a006>
- [3] 冯利, 栾兆坤, 汤鸿霄. 铝的水解聚合形态分析方法研究[J]. 环境化学, 1993, 12(5): 373-378.
- [4] 张卫飞, 陈昌军. 不同碱化度的聚合氯化铝在焦化废水中的混凝效果及残留铝量研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(6): 50-61.